

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-280230

(43)Date of publication of application : 05.12.1987

(51)Int.Cl.

C08J 5/22
B32B 5/24
C02F 1/42
C08J 9/00

(21)Application number : 61-123668

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 30.05.1986

(72)Inventor : YAMADA RYOJI
SUGAYA YOSHIO
MORI HIROSHI

(54) REINFORCED MULTILAYER ION EXCHANGE DIAPHRAGM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title ion exchange diaphragm excellent in tear strength, scratch resistance and bending resistance, by laminating an ion exchanger layer with a specified reinforcing strand structure and a porous body layer.

CONSTITUTION: The cathode side of a porous body layer (A) having a pore diameter of $0.05W30\mu m$, a porosity of $30W95\%$, a thickness of $10W250\mu m$ and a Gurley number of $1W1,000$ and having a gas release layer on its surface, a hydrophilic inside and a total diaphragm thickness of $40W600\mu m$ is laminated with a reinforcing strand structure (B) which comprises a fluoropolymer woven fabric comprising fluoro-resin yarns (the denier of the yarn: $5W400$) and having a density of $5W100$ yarns/inch or a woven fabric comprising blended yarns or blended weave of fluoropolymer yarns with sacrificial fibers and further laminated with an ion exchanger layer (C) comprising at least two fluoropolymer layers having sulfonic groups and/or carboxyl groups, wherein the fluoropolymer layer which is on the side nearest to the cathode contains carboxyl groups of the lowest water content and having a thickness of $20W200\mu m$, and a vacuum is applied to the side of component A at $100W250^{\circ}C$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

REINFORCED MULTILAYER ION EXCHANGE DIAPHRAGM

Patent number: JP62280230
Publication date: 1987-12-05
Inventor: YAMADA RYOJI; SUGAYA YOSHIO; MORI HIROSHI
Applicant: ASAHI GLASS CO LTD
Classification:
- **International:** B32B5/24; C02F1/42; C08J5/22; C08J9/00
- **European:**
Application number: JP19860123668 19860530
Priority number(s): JP19860123668 19860530

[Report a data error here](#)

Abstract of JP62280230

PURPOSE: To obtain the title ion exchange diaphragm excellent in tear strength, scratch resistance and bending resistance, by laminating an ion exchanger layer with a specified reinforcing strand structure and a porous body layer. **CONSTITUTION:** The cathode side of a porous body layer (A) having a pore diameter of 0.05-30µm, a porosity of 30-95%, a thickness of 10-250µm and a Gurley number of 1-1,000 and having a gas release layer on its surface, a hydrophilic inside and a total diaphragm thickness of 40-600µm is laminated with a reinforcing strand structure (B) which comprises a fluoropolymer woven fabric comprising fluororesin yarns (the denier of the yarn: 5-400) and having a density of 5-100 yarns/inch or a woven fabric comprising blended yarns or blended weave of fluoropolymer yarns with sacrificial fibers and further laminated with an ion exchanger layer (C) comprising at least two fluoropolymer layers having sulfonic groups and/or carboxyl groups, wherein the fluoropolymer layer which is on the side nearest to the cathode contains carboxyl groups of the lowest water content and having a thickness of 20-200µm, and a vacuum is applied to the side of component A at 100-250 deg.C.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-280230

⑨ Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和62年(1987)12月5日
C 08 J 5/22		7258-4F	
B 32 B 5/24	1 0 1	7199-4F	
C 02 F 1/42		Z-6816-4D	
C 08 J 9/00	CEW	8517-4F	審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑭ 発明の名称 補強された複層イオン交換隔膜

⑯ 特 願 昭61-123668

⑰ 出 願 昭61(1986)5月30日

⑱ 発 明 者 山 田 亮 治 横浜市旭区鶴ヶ峰2の59の1
⑱ 発 明 者 菅 家 良 雄 横浜市南区榎町2の78の1
⑱ 発 明 者 森 宏 横浜市旭区鶴ヶ峰2の59の1
⑲ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
⑳ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

補強された複層イオン交換隔膜

2. 特許請求の範囲

- (1) イオン交換体層、補強用ストランドの組織及び多孔体層とが該順序に積層されており、多孔体層は、孔径が0.05~30 μ m、気孔率が30~95%、厚さが10~250 μ m、ガーレ数が1~1000を有し、表面にガス解放層及び内部に親水性を有し、隔膜の全厚みが40~600 μ mであることを特徴とする複層イオン交換隔膜。
- (2) 補強用ストランドの組織が、含フッ素樹脂の糸からなり、糸のデニール数が5~400、織り密度が5~100本/インチである含フッ素重合体織布又は含フッ素重合体系と犠牲糸との混紡または混織からなる織布である特許請求の範囲(1)項に記載の隔膜。
- (3) イオン交換体層が、補強用ストランドと接する面と反対側表面に親水性粒子からなる多

孔層又は表面を粗面化した粗面化層からなるガス解放層をもつ、イオン交換容量0.5~2.0ミリ当量/グラムである含フッ素陽イオン交換体からなる特許請求の範囲(1)又は(2)項に記載の隔膜。

- (4) 多孔体層が、含フッ素ポリマーから成り、多孔体の気孔内部の親水化層が親水性を有する含フッ素重合体の被覆層または含フッ素重合体を結合剤とした親水性粒子の層から形成された多孔体からなる特許請求の範囲(1)、(2)又は(3)項に記載の隔膜。
- (5) 多孔体表面のガス解放層が、親水性の粒子からなる多孔体層又は多孔体表面を粗面化した粗面化層である特許請求の範囲(1)~(4)のいずれかに記載の隔膜。
- (6) イオン交換体層がスルホン酸基及び/又はカルボン酸基をもつ二種以上の含フッ素重合体層からなり、最も陰極側の含フッ素重合体層が最も含水率の小さいカルボン酸基をも

なる特許請求の範囲(1)~(5)のいずれかに記載の隔膜。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、新規な複層イオン交換隔膜、更に詳しくは、塩化アルカリ水溶液、水酸化アルカリ水溶液、水、酸水溶液等の電解に使用され、高電流効率及び低膜抵抗を有し、且つ機械的強度が格段に大きい新規な複層隔膜に関する。

〔従来の技術〕

水、塩化アルカリ、水酸化アルカリ、又は酸水溶液等の電解には、近年イオン交換膜法が提案されているが、これらで使用されるイオン交換膜としては、高い電流効率と低い膜抵抗を有しながら、且つ取扱上、大きな機械的強度を有することが必須である。

イオン交換基を有する重合体からなるフィルムは、引裂強度が小さいので、織布などの補強材により、引裂強度を改善することが知られているが補強材の使用は膜を厚膜化し、又電気の

型イオン交換膜が提案されており(特開昭59-219487号公報)、かなりの高性能が達成されている。

しかしながら、このような複層型イオン交換膜では、膜抵抗を下げ、更に省エネルギー化を図ろうとした場合には、含水率を更に大きくするか、又は膜厚を小さくせざるを得ないが、これは膜強度の急激な低下を招き長期間にわたり、膜を破損させず安全に電解を行うことは不可能である。又、このような補強された複層型イオン交換膜を電解槽に組み込んで、長期間電解を行うと、イオン交換樹脂層に水ブクレや膜内に塩が析出し、機械的強度が低下し、場合により膜が破損し、最悪の場合には両極で発生した塩素ガスと水素ガス又は酸素ガスと水素ガスが混合し、爆発する危険を内在する欠点を有している。

一方、目的は異なるが、多孔体である厚い層と実質的に水不透過性の陽イオン交換体である

流れを遮蔽する為、抵抗が高くなる欠点を有している。

この欠点を改善する目的の為に、電流効率は高くないが、電気抵抗の小さい含水率の大きいイオン交換体層を、ポリ四弗化エチレンの織布やポリ四弗化エチレンのマイクロフィブリルで補強した大きい厚みのフィルムと、高電流効率を示す電気抵抗の大きい含水率の小さいイオン交換体層の厚みの小さいフィルムとを、加熱圧着などして一体的に積層せしめた補強された複層型イオン交換膜が提案されており(特開昭52-36589号公報、特開昭53-132089号公報、特開昭57-8490号公報など参照)、かなりの高性能が達成されている。

又、電解中に溶出する犠牲系と補強用系との混織布を偏平にして、イオン交換体層に埋めこむことにより、イオン交換体層の厚膜化を防ぎ、且つ偏平した織布による電気の流れの遮蔽を電解中に溶出した犠牲系の穴に低抵抗の極液を導入することにより改善した補強された複層

特開昭53-11199号公報などにより知られている。これらの隔膜は、高濃度の水酸化アルカリの製造における電流効率の改善に主眼があり、隔膜の全厚も好ましくは、0.6~2mm程度と大きく、また孔径も約0.1mm(100μ)程度であり、更にイオン交換体層の厚みも相当に大きい。このような隔膜では、膜抵抗が大きく(実施例では、槽電圧がいずれも3.8Vを超える)、必ずしも満足できるものではない。

更に、電解にさいして、好ましくは、陽極室での塩化アルカリの分解率が15%以下と小さくされ、陽極室出口濃度も4規定以上と大きい。また電流密度も30A/dm²以上等と電解条件の許容範囲が狭く、工業的に満足できるものではない。

更に、延伸多孔体層とスルホン酸基をもつイオン交換層とを積層した隔膜が特開昭51-71888号公報に知られているが、この場合、多孔体層は、イオン交換体層よりも厚みが薄く、機械的

引張強度約 1.6kg)、必ずしも満足できるものではない。

又、使用に際し、イオン交換体層を電解槽内の陽極・陰極のどちら側に配置するかも示されてなく、電解膜としての機能も明らかでない。

[発明の解決しようとする問題点]

本発明は、高い電流効率が示現できるとともに、且つ機械的強度が格段に大きく、更に電解使用時にイオン交換体層の機械的強度が低下し、万が一イオン交換体層が破損しても、両極で発生するガスの混合による爆発がない、安全性の高い電解用の隔膜を提供することを目的とする。

本発明は、種々の水性溶液の電解に使用できるが、なかでも塩化アルカリ水溶液を電解して水酸化アルカリと塩素とを製造するのに使用される隔膜、水、水酸化アルカリ、酸水溶液を電解して、水素と酸素を製造するのに使用される隔膜で、隔膜が破損した時、爆発等の著しい危険を内在する電解用として、電解消費エネル

強化用ストランドの組織および多孔体層はもっぱらイオン交換体層の多面的機械的強度を発現させる役割をもつという発想に基いている。

かくして、電気抵抗の高いイオン交換体層は電流効率を発現させるのに必要な最小限の厚みにし、膜強度支持層は引き裂き等の大変形破壊に対する補強材としてストランドの組織を、又ピンホールやマイクロクラック等の微小破壊に対する補強材として多孔体層を併用することにより、本発明の隔膜は構成せしめられる。

更にイオン交換体層が万が一傷つき破損した場合においても高い安全性をあたえるためには孔径 $30\mu\text{m}$ 以下の多孔体層の使用が好ましいことが本発明者の研究から判明した。

即ち、従来知られている補強用ストランドの組織は、合フッ素ポリマー繊維からなる糸径が10~300デニール、糸密度が15~50本/インチ、目開きの200~1000 μm の織布からなるが、かかる組織を用いた場合のイオン交換膜は、補

強が低く、且つ安全性の高い隔膜を提供することを目的とする。

[問題点を解決するための手段]

本発明の上記目的は、イオン交換体層の次に補強用ストランドの組織(ウェーブ)が、さらにその次に孔径が $0.05\sim 30\mu\text{m}$ 、気孔率が30~95%、厚さが15~200 μm 、ガーレ数が1~1000であり、表面にガス解放層及び内部に親水性を有する多孔体層が置かれて一体化されて、全厚みが40~600 μm であることを特徴とする複層イオン交換隔膜によって達成せしめられる。

本発明の複層イオン交換隔膜は、基本的には多孔体層と補強用ストランドの組織とイオン交換体層の三者を組み合わせたものである。単独では実用的強度を持たないイオン交換体層が、強化用ストランドの組織及び多孔体により補強されていることに特徴があるが、これは従来にない新規な発想と知見に基くものである。

即ち、本発明の隔膜では、示現される電流効率は、イオン交換体層のみによって依存させ、

構成されているため、折り曲げに対して、亀裂を生じ易く、又糸と糸の間が補強されていないため、電解中に万が一、イオン交換体が損傷した場合、両極内で発生するガスが隔膜を透過し、混合し爆発に至るといった危険性を有している。

例えば、イオン交換体層は、電解槽に組み込まれる時、パッキン部あるいは取り付け部及びその近傍部に応力が集中し強度低下を起こしたり、電槽構成要素のあるものが溶出し、それがイオン交換体層に沈着したり、又は塩化アルカリ電解では、塩化アルカリが膜内に沈着するとか、あるいは膜内に水ブクレが発生したり等によりイオン交換体層の強度が低下する。長期間の使用で強度が低下したイオン交換体層が、なんらかの収縮により破損する場合があるが、従来四弗化エチレン製織布は、目開きが200~1000 μm と大きいため、織布の目開きを逆して破損部のガス透過性が大きく、破損部を通して阿

本発明の複層隔膜は、イオン交換体層の次に補強用ストランドの組織が、さらにその次に孔径が $0.05\sim 30\mu\text{m}$ である多孔体層が置かれ一体化されているために、補強用ストランドの組織による補強効果を損なうことなく、糸と糸の間のイオン交換体層を補強することができ、その結果、膜内の塩化アルカリの沈着や水ブクレによる強度低下が防止でき、更に万が一、イオン交換体層が損傷し、織布や目開きを通して両極室のガスが混合しようとしても、上記多孔体層が存在するため、ガスの隔膜の透過を極めて少なくすることができる。

しかし、本発明者の研究によると、イオン交換体層と、補強用ストランドの組織および多孔体層を単純に積層せしめるということでは、この目的は達成できないことが判明した。

即ち、従来知られている多孔体層とイオン交換体層との隔膜は、例えば、前記した特開昭53-11199号公報に見られるように、多孔体層の孔径と厚みは極めて大きく、従って電気抵抗も

が1以上の、好ましくは2以上、特に3以上の多孔体の使用が好ましいことが本発明者の研究から判明した。

一方、孔径を小さくした場合には、本発明者の研究によると、いかに気孔率を大きくしようとも、電解使用下に発生するガス・気泡が多孔体の孔に付着し、膜抵抗は、通常のイオン交換膜のような密隔膜と比べても大きくなってしまふことが判明した。本発明では、この点を改善するべく研究したところ、多孔体の電極側表面にガス解放層及び気孔内部に親水性を有する多孔体層を使用することにより、著しく改善されることが見出された。

多孔体の電極側表面が何故にガス解放層を有しなければならないかの理由は、必ずしも明らかでないが、恐らく下記の理由によるものと信じられる。第1の理由は、ガス解放層がない場合には、多孔体表面に電解使用下に発生するガス気泡が多孔体の表面に付着し、その為、いか

必然的に大きくなり、そもそも低抵抗は得られないばかりでなく、多孔体層を移動するイオンの量が減少し、イオンがイオン交換体層に供給されにくくなる。このため、前記特開昭53-11199号公報に見られるようにして陽極室中の塩化アルカリ濃度を4規定以上にて電解せざるを得ず、電解条件の許容範囲が著しく限定される。

多孔体層を移動するイオンの量を増加させ、イオン交換体層にイオンを供給させ、且つ低抵抗膜を得るには、多孔体の厚みを可及的に小さくすることが必要であり、またそうした場合には、大きい機械的強度をもたらしめる為には孔径を $0.05\sim 30\mu\text{m}$ と小さくせしめ、且つガーレ数が1000以下、好ましくは500以下、特に200以下の多孔体の使用が好ましいことが判明した。更に、電解中、万が一イオン交換体層が破損した場合、両極内で発生するガス隔膜を透過し、混合し爆発する危険を防止する為には、孔径を $30\mu\text{m}$ 以下と小さくせしめると共にガーレ数

孔内に導入されず、その結果多孔内の電解液濃度が減少し、電圧が上昇する。第2の理由は、多孔体表面に付着したガス・気泡が孔内に侵入し、電流遮断し電圧が上昇する。第3の理由は塩化アルカリ電解では、多孔体表面に付着した塩素ガスと、陰極側から漏洩するアルカリ溶液とが反応し、孔内に塩化アルカリが析出し孔内を閉塞させ電圧が上昇する等と説明される。

また、イオン交換体層、補強用ストランドの織布の次に、親水性の多孔体層を積層一体化することにより、 $10\sim 100\mu\text{m}$ という薄いイオン交換体層を用いた実用性のある低抵抗の複層隔膜とすることができることが本発明の研究から判明した。即ち、従来補強用ストランドの組織により補強された複層隔膜は、前述の補強用の織布とイオン交換体層との接着が、イオン交換体層の一部を織布の穴内に充填されることにより行なわれるので、イオン交換体層が厚膜化し、必然的に電気抵抗が高くなる。

穴の一部によ複層され、織布が露出した隔膜が、特開昭58-37186号や特願昭60-122578号に記載されているが、これとても補強用織布がイオン交換体層に50~100 μ 埋め込まれているので、必然的にイオン交換体層が薄膜化できず、低抵抗に限界があり、又、接着力の低下により機械的強度の低下を招いた。

一方、本発明のイオン交換体層と補強用織布および多孔体層からなる構成膜において、イオン交換体層を可及的に薄くできる理由は、次のように説明される。

即ち、イオン交換体層は補強用織布および多孔体層と積層されるので、補強用織布へ浅く埋めこむことができ、多孔体層と接着されているため、機械的強度の低下を招かず、イオン交換体層を薄膜化できる。

又、積層隔膜は、補強用織布と、多孔体層の双方にて補強されているため、織布の使用する糸のデニール数を小さくでき、この結果厚みの薄い織布が使用でき、イオン交換体層が薄膜化

できる。気孔率及び厚みをもち、且つその陽極側表面にガス解放層及び内部が親水性を有するものでなければならない。

多孔体層を形成する多孔体の材質は、上記の性質を有するものであれば、いずれも使用できるが、電解中での耐酸性、機械的性質及び多孔体層の製造量産性から、含フッ素重合体が好ましくはポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンと $CF_2=CFC_nF_{2n+1}$ ($n=1\sim5$) 若しくは $CF_2=CF_2-(CF_2CF_2)_nCF_2$ ($n=0\sim15$, $n=1$ 以下に CF_3) との共重合体が例示される。

これらの多孔体は、孔径として0.05~30 μ m、気孔率が30~95%をもつことが好ましく、また厚みは10~250 μ mであることが、低膜抵抗及び機械的強度を得る上で好ましい。なかでも孔径は0.1~10 μ m、気孔率は50~90%、厚みは10~150 μ m、ガーレ数が1~1000、好ましくは2~500、特に3~200が好ましい。ここで気孔

できる。

更に、イオン交換体層の薄膜化は、取扱い時の傷付きや、電極の押付け等により破損率の増加をもたらす。両極ガスの混合による爆発の危険を伴うが、親水化された孔径30 μ 以下の多孔体層は、それ自体、ガス混合防止隔膜と作用するので、安全性を確保させつつイオン交換膜の薄膜化ができると説明される。

かくして、本発明による複層隔膜は、高い電流効率とともに電解における低い膜抵抗、更に多孔体層の使用およびストランドの組織による補強により格段に大きい機械的強度、特に電解用隔膜の電解時及び取扱い時に要求される機械的強度、特に大きな引裂強度及び引張強度が得られ、かつ、安全性が極めて高く、耐折り曲げ性が著しく改良されていることが見出された。

以下に本発明を更に詳しく説明すると、本発明の複層隔膜を構成する多孔体層は、含フッ素重合体からなり、所定の孔径、ガーレナン

体積の比率を示し、通常、これは密度法で測定される。ここで、ガーレ数とは、圧力差0.0132 kg/cm²の下で100mlの空気が、6.45cm²の面積を通過する時間を秒数で表示したものである。

上記含フッ素重合体の多孔体は、種々の方法、例えば含フッ素重合体と造孔剤を混合し、膜状に成形した後、造孔剤を抽出除去して多孔体とするなどの方法が採用できる。しかし、本発明で最も好適な多孔体は、含フッ素重合体、好ましくは未焼成のポリテトラフルオロエチレンに、白灯油、ケロシン、フッ素油などの液状潤滑剤を含ませた混和物を押出し又は圧延などの方法にて膜状に成形後、一軸又は多軸方向に延伸処理して多孔膜化したものである。かかる多孔体は、必要に応じ熱収縮しないように押えた状態で、ポリテトラフルオロエチレンの融点以下又は融点以上で焼結処理したものが使用できる。このような含フッ素重合体の延伸多孔体は既知であり、例えば、特公昭54-19909号公報

含フッ素重合体の多孔体層は、後記するイオン交換体層および、補強用ストランドの組織と積層せしめる前或いは積層せしめた後に、補強用ストランドの組織およびイオン交換体層を支持しない側の表面にガス解放層及びその内部が親水性を有するようにされる。多孔体に親水性をもたらしめる手段としては、種々の方法が採用できる。例えば、上記した多孔体を形成する際に、無機の親水化剤を配合して、多孔体を形成する材料を親水化することができる。親水化剤が無機物の場合は、既知であり、例えば、特公昭54-19909号公報などによって示される。

含フッ素重合体の内部を親水化する別の手段としては、気孔率を過度に低下させない程度に多孔体に親水性単量体を含浸して重合する方法、親水性重合体を溶液の状態で充填又は塗布して乾燥乃至焼成する方法、親水性無機物、好ましくは塩化ジルコニル、硝酸ジルコニル、塩化タングステン、塩化チタン等と親水性重合体との好ましくはアルコール溶液を充填して乾燥乃

表面に微細な凹凸を有するロール面及びプレス面で圧縮成形することにより多孔体表面に微細な凹凸を施す方法、電解槽に鉄、ジルコニア等を含む液を供給して、多孔体表面に親水性無機粒子をデポジットする方法（特開昭56-152980号公報）、無機の親水性の粒子層を多孔体表面に形成する方法（特開昭56-75583号及び特開昭57-39185号公報）等が使用することができる。

例えば、無機の親水性の粒子層を形成する場合において、粒子層は、それ自体が電極活性を有していてもよいし、或いは電極活性を有しないものであってもよい。また、粒子層は、厚みが好ましくは $0.1\sim 50\mu$ 、好ましくは $0.5\sim 20\mu$ の多孔質層を形成するようにしてもよいし、或いはマバラの粒子層であってもよい。これら粒子層及びその形成については、特開昭56-75583号及び特開昭57-39185号公報に記載されるところであるが、これらの既知の方法において、イオン交換膜を上記含フッ素多孔性繊維

至焼成する方法、更には、含フッ素多孔体自体を、親水基を有する単量体の重合体から形成する方法などが例示される。

親水性を有する単量体及びその重合体としては、後記するイオン交換体層を形成する、カルボン酸基、スルホン酸基及び又はリン酸基を有する含フッ素重合体が使用される、かくして、これら親水性を有する単量体が多孔体に含浸重合され、或いはその重合体の $0.5\sim 50$ 重量%の溶液（例えば特公昭48-13333号、及び特開昭55-149336号公報等）が多孔体に塗布される。これら親水性を有する含フッ素重合体は、好ましくは多孔体に対して $1\sim 300$ 重量%、特に $2\sim 100$ 重量%付着せしめられる。

多孔体の表面のガス解放層は、上記のような親水性を有する含フッ素重合体の付着によっても一応達成できるが、本発明者によると、多孔体の表面に、更にガス開放のための処理を施すことが好ましいことが判明した。

ガス開放のための処理を施す方法として、

孔性繊維表面に上記粒子層が形成される。

また、本発明に用いられる補強用ストランドの組織は素材として含フッ素樹脂製ストランドであることが好ましい。たとえば、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン等といったものが挙げられるが、特にパーフルオロ重合体のものが高い耐久性を有する点で望ましい。さらに1本のストランドは1本の繊維から形成されても良く、数本の繊維あるいは数種の繊維数本を撚り合わせて形成されてあっても良い。ストランドの形状も種々のものが適用可能であり、例えば断面が円状のものからスリット状のものまで、多種多様なものを選ぶことができる。ストランドの太さは、これは特に複合膜の強度に大

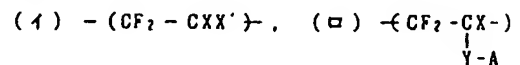
も大きく依存するが、好ましくは5~400デニール、特に20~200デニールであることが、複合膜に高い実用的強度を付与せしめられ、また樹脂膜に及ぼす影響の小さいことから望ましい。

本発明の複合膜へこのようなストランドを適用する際、ストランドは、種々な外力に対抗して複合膜を効率良く補強できるように、特定の形状に組織化されて適用されている。かかる有効な組織としては、織布あるいは編布といったものが挙げられる。その形状には、平織、からみ織り、綾織り等があり、いずれも本発明に適用できる。また1つの組織を形成するにあたっては、一種あるいは数種のストランドを用いることも可能である。たとえば、電解中に溶出する犠牲系と、補強用系との混織布等があげられる。さらに、組織中のストランド密度は、ストランドの強度、組織の形状、樹脂膜の種類等にも依存するのであるが、組織の厚さ方向に対し平行に平行光線を照射した際、影として観察さ

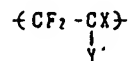
れるストランドの面積が単位面積あたり、5~70%、より好ましくは10~50%の範囲で選ばれるのが、複合膜に高い実用的強度を付与できるうえ、樹脂に及ぼす悪影響が小さいことから望ましい。

本発明の複層隔膜を構成するイオン交換体層は、交換容量が好ましくは0.5~2.0meq/g乾燥樹脂、特に0.8~1.8meq/g乾燥樹脂をもち、カルボン酸基、スルホン酸基又はリン酸基を有する含フッ素重合体から形成される。

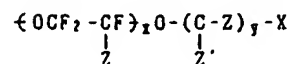
かかる含フッ素重合体は、少なくとも二種の単量体の共重合体からなり、好ましくは、次の(イ)及び(ロ)の重合単位をもつ共重合体からなる。



ここで、X, X'は、-F, -Cl, -H 又は -CF₃であり、Aは-SO₃M又は-COOM (Mは水素、アルカリ金属又は加水分解によりこれらの基に転化する基を表す)、Yは、次のものから選ばれる



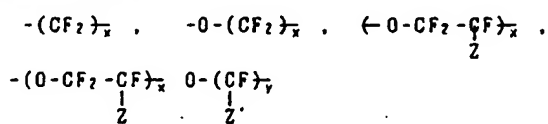
ただし、-Xは-F, -Cl, -H, 又は -CF₃であり、Y'は-(CF₂)_xX, -O-(CF₂)_x-X,



ただし、Z, Z'は-F又は炭素数1~10のパーフルオロアルキル基であり、x, yは1~10の整数を表す。

イオン交換体層は、イオン交換基の種類及び/又は交換容量の大きさを変えた二種以上の含フッ素重合体の積層又はブレンド層から形成してもよい。即ち、カルボン酸基をもつ含フッ素重合体とスルホン酸基をもつ含フッ素重合体との二種以上の組合せ、同じ種類のイオン交換基で容量を変えた二種類以上の含フッ素重合体との組み合わせを使用し、それぞれの含フッ素重合体をブレンドしてイオン交換体層を形成してもよいし、或いはそれぞれの含フッ素重合体を予めフィルムにし、両フィルムを好ましくは加

が、そこで、Z, Z'は-F又は炭素数1~10のパーフルオロアルキル基であり、x, yは1~10の整数を表す。



なお、上記重合体を形成する(イ)/(ロ)の組成比(モル比)は、含フッ素重合体が上記イオン交換容量を形成するように選ばれる。

上記含フッ素重合体は、好ましくはパーフルオロ重合体が適切であり、その好ましい例は、CF₂=CF₂とCF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂Fとの共重合体、CF₂=CF₂とCF₂=CFO(CF₂)₂₋₅SO₂Fとの共重合体、CF₂=CF₂とCF₂=CFO(CF₂)₁₋₅COOCH₃との共重合体、更にはCF₂=CF₂とCF₂=CF-OCF₂CF(CF₃)O(CF₂)₂₋₅COOCH₃との共重合体が例示される。

更に、上記共重合体において、第3成分として、下記の式を用いて、上記イオン交換容量の

熱、圧着して積層してイオン交換体層を形成できる。またイオン交換体層は、含フッ素重合体フィルム片面又は両面側のイオン交換基、例えばスルホン酸基をカルボン酸基に転化して形成することもできる。

二種以上の含フッ素重合体からイオン交換体層を形成する場合、本発明の隔膜を塩化アルカリ水溶液電解に使用する場合では陰極側に面する含フッ素重合体層は、高濃度の水酸化アルカリを高電流効率で製造するために、電解下において小さい含水率を与える、カルボン酸基を有する含フッ素重合体から形成するのが好ましい。しかし、場合によりスルホン酸基又はリン酸基をもつ含フッ素重合体からこれを形成することもできる。

本発明の複層は、以上に述べてきた3つの要素を一体化して成されるものであり、一つの複層膜に成形する手段は特に制限は無いが、好ましくは、多孔体層の陰極側の面に強化のストランドの組織を重ね、その上にイオン交換体の膜

の溶液、懸濁液又はペースト状物を、多孔体層および補強用ストランドの組織の上に塗布し、溶媒を蒸発せしめるか、又は重合体の転化温度以上に加熱して皮膜化することにより、イオン交換体層が10~80 μ mで、補強用ストランドの組織とイオン交換体層の接着性が充分高く、耐折り曲げ性が著しく改良され、安全性の非常に高く、かつ電解時の槽電圧の低い複層隔膜を製造することができる。

いずれにせよ、本発明では、結果的に多孔体層の陰極側に補強用ストランドの組織が、さらにその上にイオン交換体が、一体的に積層支持された、複層膜を与えるすべての方法が採用される。

かくして得られた多孔体層と補強用ストランドの組織とイオン交換体層との複層隔膜は、上記したように、多孔体層の表面及び内部が未だ親水化せしめてない場合には、この段階にて上記した親水化処理がせしめられる。多孔体層の

状物を重ね合わせ、これをイオン交換体の転化温度以上、好ましくは、溶融温度以上の100~250℃にて加熱融着せしめる方法が使用される。

例えば、ホットプレスにて加圧して行なう方法、加熱した状態での真空プレス法などがあげられる。

かかる方法に加えて、本発明では、イオン交換体層を形成する重合体を必要に応じて、他の樹脂又は可塑剤を加えた溶液、懸濁液又はペースト状物を多孔体層および補強用ストランドの組織の上に塗布し、溶媒を蒸発せしめるか又は重合体の転化温度以上に加熱して皮膜化する方法などが使用できる。

好ましくは、多孔体層の陰極面の上に、強化ストランドの組織を重ね、その上にイオン交換体層を重ねあわせ、四方を完全にシールし、イオン交換体の溶融温度以上の100~250℃にて、多孔体側より真空に引くことにより、あるいは、上記のイオン交換体層を形成する重合体

るが、本発明の場合イオン交換体層の表面に、必要に応じてガス及び液透過性の電極活性を有しない粒子を含む多孔質層（特開昭58-75583号及び特開昭57-39185号公報）或いはガス及び液透過性の電極活性を有する粒子を含む多孔質層（特開昭54-112398号公報）を設けて、電解下における膜抵抗を更に改良することができる。

本発明の複層隔膜を使用して塩化アルカリ水溶液の電解を行なうプロセス条件としては、多孔体層を陽極側にイオン交換体層を陰極側に配置して使用することが好ましく、上記した特開昭54-112398号公報におけるような既知の条件が採用できる。例えば、陽極室には好ましくは2.5~5.0規定(N)の塩化アルカリ水溶液を供給し、陰極室には水又は稀釈水酸化アルカリを供給し、好ましくは50℃~120℃、電流密度10~100A/dm²で電解される。かかる場合、塩化アルカリ水溶液中のカルシウム及びマグネシウム

招くので、可及的に小さくせしめるのが好ましい。また、陽極における酸素の発生を極力防止するために塩酸などの酸を塩化アルカリ水溶液に添加することができる。

本発明において電解槽は、上記構成を有する限りにおいて単極型でも複極型でもよい。また電解槽を構成する材料は、例えば、塩化アルカリ水溶液の電解の場合には陽極室には、塩化アルカリ水溶液及び塩素に耐性があるもの、例えば弁金属、チタンが使用され、陰極室の場合には水酸化アルカリ及び水素に耐性がある鉄、ステンレス又はニッケルなど使用される。

本発明において電極を配置する場合、電極はイオン交換膜に接触して配置しても、また適宜の間隔において配置してもよいが、特に本発明の場合、隔膜に電極を接触して配置した場合、支障を伴うことなく低い膜抵抗に伴う、有利な槽電圧が達成できる。

以上は、主に塩化アルカリ水溶液の電解を例について本発明の隔膜を使用した。水、ハロ

イオン交換容量1.44ミリ当量/グラムの160μのフィルムをプレス積層し、一体化した膜Aを得た。

ここで、上記多孔体の上に、平織り布、その上に、イオン交換容量1.44ミリ当量/グラム側に布側に向けたイオン交換体層のフィルムを乗せ、ホットプレスにより一体化した積層膜B、同様にしてイオン交換体層Aと平織り布Aとの積層膜、およびイオン交換体層Aと多孔体Aとの積層膜を作成した。

次いで、イオン交換体層Aおよび、上記のごとく作成した3種の積層膜を、苛性ソーダ水溶液で加水分解を行った後、それぞれの膜の引裂き強度と、折り曲げ前後の強度を測定し、その結果を表1に示す。ただし、ここで述べる折り曲げ操作とは、膜を2kgの荷重で往復1回ずつ折り曲げる操作のことを指す。

ゲン酸（塩酸、臭化水素酸）、炭酸アルカリの電解に対しても同様に適用できることはもちろんである。

次に本発明を実施例により説明するが、かかる説明によって、本発明が何ら限定されるものではないことはもち論である。

[実施例]

実施例1

ポリテトラフルオロエチレン（以下PTFE）のファインパウダーと液状潤滑剤との混合物を膜状とした後、潤滑剤を除去し、直交する二方に延伸し、次いで加熱処理によって安定した多孔構造をもつ、孔径2μ、気孔率70%、ガーレ数5、厚さ120μのPTFE製多孔体Aを得た。次に、太さが75デニールで、織り密度が縦、横ともに27本/インチであるPTFE製の平織り布Aを調整した。

一方、イオン交換体層として、 C_2F_4 と $CF_2-CF_2(CF_2)_3COOCH_3$ の共重合体のイオン交換容量1.25ミリ当量/グラムの20μのフィルムと

表 1

	引裂き強度 g	引張強度(kg/cm ²)	
		折り曲げ 前	折り曲げ 後
イオン交換体層A	40	4.5	4.0
イオン交換体層A + 多孔体A	250	6.0	5.8
イオン交換体層A + 布A	400	6.0	0.7
積層膜 B	1000	7.3	7.0

実施例2

孔径0.46μ、気孔率77%、ガーレ数5、膜厚35μのPTFE製多孔体Bを、実施例1と同様な方法で得た。続いて、縦糸に50デニールのストランド2本を1組に、横糸に100デニールのストランドを用い、織り密度が、27組/インチおよび27本/インチであり、ロールプレスで60μに偏平化したPTFE製のからみ織り布Bを作製した。

一方、イオン交換体層として、 C_2F_4 と $CF_2=$

1.25ミリ当量／グラムの30 μ 厚のフィルムと、イオン交換容量 1.8ミリ当量／グラムの160 μ 厚のフィルムをプレス積層一体化した膜Cを得た。ここで、上記多孔体Bの上に、からみ織り布B、その上に積層膜Cを、イオン交換容量が1.44ミリ当量／グラム側を布側に向けて乗せ、加熱し、真空プレスにて一体化し、積層膜Dを得た。

次に、 C_2F_4 と $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_2SO_2F$ の共重合体でイオン交換容量が1.1ミリ当量／グラムのものを加水分解し、官能基末端をスルホン酸基に変換し、エタノールに溶解せしめて濃度8%のを溶液を調製した、かかる溶液25部、オキシ塩化ジルコニウムの30%水溶液50部、イソプロピルアルコール25部を混合し、多孔質体の親水化処理用溶液を得た。かかる溶液を前記複合体の多孔質体に塗布して乾燥させ、多孔質体の外表面及び細孔内表面に親水性被膜を形成させた。これを70℃の25%NaOH水溶液中に16時間浸漬して、積層フィルムの加水分

解と、オキシ塩化ジルコニウムウの水酸化ジルコニウムへの変換を行なった。しかる後、共重合体Aの2%エタノール溶液に ZrO_2 を13%分散させた分散液をかかす複合膜の両面へ噴霧し、1cm²あたり1.0mgの ZrO_2 と共重合体Aからなる被膜を付着させた。

この複合膜をC-1とし、この膜を実施例1のごとく、2kgの荷重で往復1回折り曲げた膜をC-2膜、さらに折り曲げを繰り返し、イオン交換体層が折り曲げ部分に亀裂を生じた膜をC-3とし、おのおのの膜を、多孔体側に、チタンのパンチドメタル（短径4mm、長径8mm）に、酸化ルテニウムと酸化イリジウムと酸化チタンの固溶体を被覆した低い塩素過電圧を有する陽極を、また、イオン交換体層側に SUS 304 製パンチドメタル（短径4mm、長径8mm）を52重量パーセントの苛性ソーダ水溶液中、150℃で52時間エッチング処理し、低い水素過電圧を有するようにした陰極を、イオン交換膜に加圧接触させ、5規定の塩化ナトリウム水溶液を、

亀裂を生じた。

表 3

	槽電圧 (V)	電流効率 (%)	Cl ₂ 中のO ₂ 濃度 (%)
D-1	2.92	96.0	0
D-2	—	85.0	1.5

陰極に水を供給しつつ、陽極室の塩化ナトリウム濃度を200g/lに、また陰極室の苛性ソーダ濃度を35重量%に保ちつつ、90℃、30A/dm²の条件で電解を行なった。結果を表2に示す。

表 2

	槽電圧 (V)	電流効率 (%)	出液中のO ₂ 濃度 (Vol %)
C-1	2.91	96 %	0
C-2	2.91	96 %	0
C-3	—	94 %	0

比較例 1

C-1の膜で、多孔体Bのかわりに、厚さ30 μ の C_2F_4 と $CF_2=CF_2(CF_2)_3COOCH_3$ の共重合体のフィルムを用い、多孔体の親水化工程を行わない以外は同一構成であり、同じ方法で作成した積層膜をD-1とし、この膜を2kgの荷重で往復1回折り曲げた膜をD-2膜とした。D-2膜は、イオン交換体層が折り曲げ部分に

実施例 3

イオン交換体層として、 C_2F_4 と $CF_2=CF_2(CF_2)_3COOCH_3$ の共重合体のイオン交換容量1.25ミリ当量／グラムの20 μ 厚のフィルムと、イオン交換容量1.44ミリ当量／グラムの40 μ 厚のフィルムを積層し、積層膜Eを得た。

ここで、実施例1で用いた120 μ 厚の多孔体Aの上に、実施例2で用いたからみ織り布Bをのせ、その上に積層膜Eを、イオン交換容量1.44ミリ当量／グラム側を布側にしてのせ、60 μ 厚のからみ織り布が20 μ だけイオン交換体層に埋まる様に真空プレス法にて一体化し、この積層

分解を行ない、積層膜Fを得た。この膜を実施例2と同様な方法で電解を行なったところ、槽電圧は2.84Vであり、電流効率は96%であり、50日電解後、電槽を解体して膜を観察したところ、布とイオン交換体層の界面ではくりはしていなかった。また、積層膜Fを、湯で1時間煮沸したところ、やはり布とイオン交換体の界面ではくりはなかった。

比較例2

実施例3で述べた積層膜Fで、多孔体Aを用いないこと、及び多孔体内部親水化処理を施さないこと以外は、同一の構成であり、同様の方法で作成した。布Bおよびイオン交換体層Eおよび親水化層から成る積層膜をGとする。この膜を実施例2と同様な方法で電解したところ、槽電圧は2.83V、電流効率は96%であった。50日電解後、電槽を解体したところ、布とイオン交換体層の界面でハクリを生じていた。また、積層膜Gを湯で1時間煮沸したところ、やはり布とイオン交換体の界面でハクリを生じ

／インチのPTFE製平織り布を、前記イオン交換体の有機ディスパージョンに含浸させた。次いで、イオン交換体の有機ディスパージョンを含浸した織布を、上記親水化処理したPTFE多孔体上に重ね、乾燥、加熱し、イオン交換体を造膜し、イオン交換体層／織布／多孔体層の積層膜を得た。イオン交換体層は m^2 あたり40g、塗膜化されていた。

かくして得た積層膜の両面に、13重量%の $5\mu ZrO_2$ 粒子と3重量%のスルホン酸含有共重合体溶液をスプレーで塗布し、各々 $10g/cm^2$ ZrO_2 粒子を付着させた。

次いで、25重量%苛性ソーダ水溶液で加水分解せしめた後、実施例2と同様に電解に供したところ、電流効率96%で極間電圧2.84Vであった。

[発明の効果]

本発明の複層隔膜は、補強用ストランドの組織と多孔体層で、イオン交換体層が補強されて

た。

実施例4

水を媒体として $C_8F_{17}COONH_4$ を界面活性剤とし、過硫酸アンモニウムを開始剤として、 C_2F_4 と $CF_2=CF_2(CF_2)_3COOCH_3$ を共重合体させ、イオン交換容量1.25ミリ当量/gの共重合体ラテックスを得た。次いで、ラテックスにメタノールを同量添加した後、イオン交換樹脂カラムに通し、ラテックス中の界面活性剤と、開始剤を除去した。次にN-メチルピロリドンを加え、ロータリーエバポレーターで、ラテックス中の水とメタノールを除去し、ポリマー濃度25wt%、粘度1000CPのN-メチルピロリドンを媒体とした有機ディスパージョンを得た。

一方、実施例1で得た、孔径 2μ 、気孔率70%、ガーレ数5、厚さ 120μ のPTFE多孔体を、15重量%の $ZrOCl_2$ と2重量%のスルホン酸含有共重合体の溶液に浸漬した後、取り出し乾燥することで、気孔内部に親水化層を被覆させた。

次に、糸のデニール数が75、織り密度が27本

度、特に電解用隔膜の電解時および取扱いに要求される強度、すなわち、大きな引裂強度及び引張強度をもち、なおかつ、多孔体層を付加したことにより、補強用ストランドの糸と糸との間も補強されたため、折り曲げに対する耐性が著しく向上し、かつ万が一イオン交換体層が損傷し、織布の目開きを通して両極室のガスが混合しようとしても、ガスの隔膜の透過を極めて少なくできるため、極めて安全性が高い。

また、多孔体層を加えることにより、イオン交換体層を可及的に薄くできるため、電解時の槽電圧を極めて低くできる。

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮
代理人 安 西 篤 夫